

METHOD FOR CHLOROSULFONYL ISOCYANATE PRODUCTION

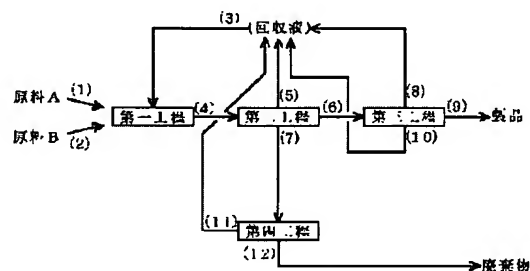
[71] Applicant: KURARAY CO LTD

[72] Inventors: NAKAMURA AKIRA;
HASEGAWA HIROSHI; KON
KAZUNARI; IWATA MASAKI

[21] Application No.: JP2001229825

[22] Filed: 20010730

[43] Published: 20030213



[Go to Fulltext](#)

[57] Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for high-purity chlorosulfonyl isocyanate production in a high yield efficiently and safely. SOLUTION: Cyanogen chloride A and sulfuric anhydrite B are subjected to condensation reaction (a first process) to give a reaction solution 4 containing crude chlorosulfonyl isocyanate. When chlorosulfonyl isocyanate 9 is separated by distillation (second and third processes) from the obtained reaction solution, decomposition treatment (a fourth process) of a residue 7 is carried out. Low-boiling fractions (5, 8, 10 and 11) obtained by the separation of chlorosulfonyl isocyanate by distillation and the decomposition treatment of the residue are recovered and reused for the condensation reaction between cyanogen chloride and sulfuric anhydrite.

[51] Int'l Class: C07C30336 C07C31165

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40854
(P2003-40854A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 7 C 303/36
311/65

識別記号

F I
C 0 7 C 303/36
311/65データベース(参考)
4 H 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-229825 (P2001-229825)

(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001.7.30)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 中村 晶

東京都中央区日本橋3丁目8番2号 株式
会社クラレ内

(72) 発明者 長谷川 博

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

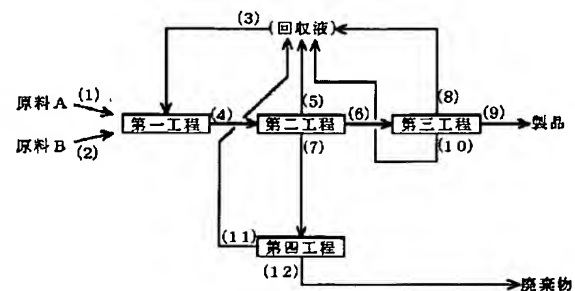
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロスルホニルイソシアナートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 クロロスルホニルイソシアナートを、高純度、高収率、効率的且つ安全に製造する方法を提供する。

【解決手段】 塩化シアンAと無水硫酸Bとを縮合反応(第一工程)させて粗クロロスルホニルイソシアナートを含有する反応液4を得、得られた反応液からクロロスルホニルイソシアナート9を蒸留分離(第二、第三工程)する際に釜残液7の分解処理(第四工程)を行う。それと共に、クロロスルホニルイソシアナートの蒸留分離や釜残液の分解処理により得られる低沸点留分(5, 8, 10, 11)を回収し、塩化シアンと無水硫酸との縮合反応に再利用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化シアンと無水硫酸とからクロロスルホニルイソシアナートを製造する方法において、以下の工程：

（第一工程） 塩化シアンと無水硫酸とを縮合反応させ、クロロスルホニルイソシアナートを含有する縮合反応液を得る工程；

（第二工程） 第一工程で得た縮合反応液を、常圧下で加熱処理しながら蒸留することにより、低沸点留分と、それよりも高い沸点を有する粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分と、蒸留残液とに分離する工程；

（第三工程） 第二工程で得た粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分を、常圧下で蒸留精製することにより、低沸点留分と、それよりも高い沸点を有する精製クロロスルホニルイソシアナート留分と、蒸留残液とに分離する工程；及び

（第四工程） 第二工程で得た蒸留残液を、常圧下で加熱処理しながら蒸留することにより、留出液と蒸留残液とに分離する工程；を含み、第三工程で得られた精製クロロスルホニルイソシアナート留分を目的のクロロスルホニルイソシアナートとして取得すると共に、第二工程で得た低沸点留分と第三工程で得た低沸点留分及び蒸留残液と第四工程で得た留出液とを混合した回収液を、第一工程の塩化シアンと無水硫酸との縮合反応に投入することを特徴とするクロロスルホニルイソシアナートの製造方法。

【請求項2】 第二工程において、その加熱処理が縮合反応液を80～130℃に加熱することであり、低沸点留分が沸点100℃未満の留分を主体とするものであり、粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分が沸点100～110℃の留分を主体とするものである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 第三工程において、低沸点留分が沸点104℃未満の留分を主体とするものであり、精製クロロスルホニルイソシアナート留分が沸点104～110℃の留分を主体とするものである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 第四工程において、その加熱処理が混合蒸留残液を100～140℃に加熱することである請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医薬、農薬、甘味料等を製造するための中間原料として、あるいは合成繊維、合成樹脂等の改質剤として有用な化合物であるクロロスルホニルイソシアナートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、クロロスルホニルイソシアナートの製造方法として、①マイナス50℃以下の低温条件下で、液体塩化シアン中に無水硫酸を添加して縮合反応さ

せる方法[Chem. Ber., 89, 1071(1956)；西ドイツ特許928896号公報(1955)]や、②無水硫酸と塩化シアンとを100℃以上、例えば100～200℃の温度条件下で縮合反応させる方法[ヨーロッパ特許294613B号公報(1988)；スイス特許680292A5号公報(1992)]が報告されている。しかし、前者の方法①の場合、無水硫酸に対して多量（1.5～3倍モル）の液体塩化シアンを使用しなければならず、非経済的であり、また、塩化シアンの強毒性のために安全上の観点からも工業的生産に適しておらず、しかも単離収率も60～62%と低く、得られる最終製品のクロロスルホニルイソシアナートの品質（特に、純度）が市場の要求を満たしていないという問題があった。また、後者の方法②の場合、無水硫酸及び塩化シアンの流量の制御が容易でなく副生成物も多く、このため得られる最終製品のクロロスルホニルイソシアナートの品質が、前者の方法①と同様に、市場の要求を満たしていないという問題があった。

【0003】このため、これらの問題を解決したクロロスルホニルイソシアナートの製造方法として、③反応系の温度を20～50℃に保ちつつ、液体無水硫酸中へ塩化シアンを添加して縮合反応させる方法（特開昭63-77855号公報）、④反応系の温度を10～50℃に保ちつつ塩化シアンと無水硫酸とを同時に反応系に供給して縮合反応させる方法（特開平1-228955号公報）、⑤塩素系炭化水素溶媒中で塩化シアンと無水硫酸とを縮合反応させる方法（特開平4-164063号公報）が提案されている。これらの方法③～⑤によれば、工業的に比較的簡単な手法でクロロスルホニルイソシアナートを、比較的高収率（74～91%）、高純度（90～98%）で得ることが可能であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の方法③～⑤においては、副生成物について、危険で煩雑且つ高コストの分解パッチ処理操作が必須であるという問題があった。具体的には、塩化シアンと無水硫酸との縮合反応液からクロロスルホニルイソシアナートを蒸留分離した蒸留残液を、別の分解釜に移して加熱処理を施し、分解により生じたクロロスルホニルイソシアナートを蒸留により回収するという処理が必須であった。ここで、この分解パッチ処理操作の際に蒸留残液が生ずるが、これらは廃棄処分されており、収率の向上に寄与するものではなかった。

【0005】また、上述の方法③～⑤においては、縮合反応液から目的物のクロロスルホニルイソシアナートの蒸留分離の際及び蒸留残液の分解処理の際に、低沸点留分が多量に生じないように反応条件を設定しているため、基本的に低沸点留分は廃棄の対象となっており、再利用されることがなかった。

【0006】また、クロロスルホニルイソシアナートに対し、市場が要求する品質（特に純度）が高レベルとな

ってきており、今まで以上に高品質のクロロスルホニルイソシアナートを高収率で、低コストで得る方法が求められるようになっていく。

【0007】本発明の目的は、以上の従来の技術の課題を解決することであり、具体的にはクロロスルホニルイソシアナートを、高純度、高収率、効率的且つ安全に製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、クロロスルホニルイソシアナートを蒸留分離した釜残液の分解処理を行うと共に、クロロスルホニルイソシアナートの蒸留分離や釜残液の分解・蒸留処理により得られる低沸点留分を回収再利用することにより、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、塩化シアンと無水硫酸とからクロロスルホニルイソシアナートを製造する方法において、以下の工程：

（第一工程） 塩化シアンと無水硫酸とを縮合反応させ、クロロスルホニルイソシアナートを含有する縮合反応液を得る工程；

（第二工程） 第一工程で得た縮合反応液を、常圧下で加熱処理しながら蒸留することにより、低沸点留分と、それよりも高い沸点を有する粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分と、蒸留残液とに分離する工程；

（第三工程） 第二工程で得た粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分を、常圧下で蒸留精製することにより、低沸点留分と、それよりも高い沸点を有する精製クロロスルホニルイソシアナート留分と、蒸留残液とに分離する工程；及び

（第四工程） 第二工程で得た蒸留残液を、常圧下で加熱処理しながら蒸留することにより、留出液と蒸留残液とに分離する工程；を含み、第三工程で得られた精製クロロスルホニルイソシアナート留分を目的のクロロスルホニルイソシアナートとして取得すると共に、第二工程で得た低沸点留分と第三工程で得た低沸点留分及び蒸留残液と第四工程で得た留出液とを混合した回収液を、第一工程の塩化シアンと無水硫酸との縮合反応に投入することを特徴とするクロロスルホニルイソシアナートの製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のクロロスルホニルイソシアナートの製造方法について、工程毎に詳細に説明する。なお、図1に、本発明の製造方法の工程フローを示す。

【0011】（第一工程）第一工程は、塩化シアン（原料A）と無水硫酸（原料B）とを混合して縮合反応させ、クロロスルホニルイソシアナートを含有する縮合反応液を得る工程である。この工程の目的は、塩化シアンと無水硫酸との反応を選択率よくクロロスルホニルイソシアナートに変換し、反応後の反応液中のクロロスルホ

ニルイソシアナート濃度を少なくとも80質量%以上、好ましくは90質量%以上にすることにある。この目的達成のためには、主要な副生成物であるクロロピロスルホニルイソシアナート、2, 6-ジクロロ-1, 4, 3, 5-オキサチアジアジシン-4, 4-ジオキシドの生成比率を低く押さえることが好ましく、そのためには、後述するように、縮合反応温度や塩化シアンと無水硫酸との反応比率等を調整すればよい。

【0012】本発明において使用する無水硫酸としては、工業的に製造されたものを使用することができ、反応性に富む点からγ型の無水硫酸で99質量%以上の純度を有しているものが特に好ましく使用できる。無水硫酸の使用時の状態としては、気体又は液体のいずれでもよいが、液体状態で使用することがより望ましい。

【0013】本発明において使用する塩化シアンとしては、青酸と塩素とから工業的に製造された高純度のものを使用することが好ましい。塩化シアンの使用時の状態としては、気体又は液体のいずれでもよいが、気体状態で使用することがより望ましい。

【0014】第一工程における原料供給に関し、図1に示すように、塩化シアン（1）と無水硫酸（2）とは、各々別の供給口から反応系中へ供給する。それぞれの供給は連続的であっても断続的であっても差し支えないが、副反応を抑制するために、両者を連続的且つ同時に反応系に供給することが好ましい。

【0015】なお、本発明においては、後述する第二工程で得られる低沸点留分（5）、第三工程で得られる低沸点留分（8）及び蒸留残液（10）並びに第四工程で得られる留出液（11）を混合した回収液（3）を反応系に予め仕込み、攪拌もしくは循環下で塩化シアン

（1）及び無水硫酸（2）の供給を開始する。但し、初回の反応に際して、低沸点留分（5）及び（8）、蒸留残液（10）並びに留出液（11）が回収前であれば、回収液の仕込をすることなく、塩化シアン（1）と無水硫酸（2）の供給を行う。

【0016】第一工程における縮合反応温度は、低すぎても高すぎても、副生成物であるクロロピロスルホニルイソシアナートや2, 6-ジクロロ-1, 4, 3, 5-オキサチアジアジシン-4, 4-ジオキシドの形成比率が高くなり、第一工程でのクロロスルホニルイソシアナートの選択性が低下し、第二工程以降の工程に悪影響を及ぼすので、好ましくは10～50℃、より好ましくは20～35℃である。

【0017】第一工程の縮合反応における塩化シアン（1）の使用量（連続供給の場合には単位時間当たりの使用量）としては、無水硫酸（2）の使用量に対して0.8～1.3モル倍、好ましくは0.9～1.1モル倍である。この範囲を外れると、副生成物の形成比率が大幅に増加し、第一工程でのクロロスルホニルイソシアナートの選択性が低下し、更に反応系に結晶析出が生

じ、液流動が困難となったり、除熱ができなくなるなどの弊害が生じ、第一工程での反応の温度コントロールが困難となるおそれがある。

【0018】第一工程の縮合反応時間は、上述の温度条件及び供給モル比条件を満足させることができる範囲であれば、塩化シアン（１）及び無水硫酸（２）の供給開始から完了した時点で、実質的な縮合反応は完結するので、特に限定する必要は生じない。反応終了後の縮合反応液（４）は直ちに次の第二工程に移送することができる。

【0019】なお、縮合反応液（４）は、目的物であるクロロスルホニルイソシアナートの他に、それよりも低沸点の原料無水硫酸及び原料塩化シアン、更に高沸点の副生成物であるクロロピロスルホニルイソシアナート、２，６－ジクロロ－１，４，３，５－オキサチアジアジン－４，４－ジオキシド、ジ（クロロスルホニル）エーテル、スルホニルジイソシアナートを含有する可能性がある。副生成物のうち、クロロピロスルホニルイソシアナートはクロロスルホニルイソシアナートと無水硫酸とに熱分解させることができ、３，５－オキサチアジアジン－４，４－ジオキシドはクロロスルホニルイソシアナートと塩化シアンとに熱分解させることができる。しかし、ジ（クロロスルホニル）エーテルとスルホニルジイソシアナートとからは通常の熱分解条件ではクロロスルホニルイソシアナートを得ることができないことが知られている。

【0020】（第二工程）第二工程は、第一工程で得た縮合反応液（４）を、常圧下で加熱処理しながら蒸留することにより、低沸点留分（塩化シアン、無水硫酸、二酸化硫黄、塩化スルフリル等）（５）と、それよりも高い沸点を有する粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）と、上述した高沸点副生成物を含有する蒸留残液（７）とに分離する工程である。この工程においては、「常圧下で加熱処理しながら蒸留する」という操作で、第一工程で得られた縮合反応液中に含まれている高沸点副生成物の熱分解と、粗クロロスルホニルイソシアナートの分離とを、工業的に通常用いられる蒸留塔を備えた加熱処理可能な反応器で行う。

【0021】第二工程における加熱処理条件は、縮合反応液の温度が低すぎると副生成物の分解が十分でなく、高すぎると逆に副反応が起きて高沸点物質の生成が顕著となるので、好ましくは８０℃～１３０℃である。加熱する際、低沸点留分（５）の留出に伴って８０℃→１３０℃まで徐々に上昇させるように加熱する。

【0022】加熱処理時間は、所定の温度条件で、少なくとも５時間以上、好ましくは１０時間～２０時間に設定する。

【0023】低沸点留分（５）は、好ましくは１００℃未満の沸点の留分を主体とするものであり、従って留出温度が１００℃未満、好ましくは９０℃以下の留分を集

めればよい。低沸点留分（５）の留出量としては、縮合反応液（４）の仕込量の好ましくは５～３０質量%、より好ましくは５～２０質量%である。

【0024】得られた低沸点留分（５）は、後述するように、回収液（３）として次の第一工程の反応に使用する。

【0025】粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）は、好ましくは沸点１００～１１０℃の留分であり、従って留出温度が１００～１１０℃、好ましくは１０５～１０８℃の留分を集めればよい。粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）の留出量としては、縮合反応液（４）の仕込量の好ましくは５０～８０質量%、好ましくは６０～７５質量%である。

【0026】このようにして得られた粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）はこの段階で少なくとも９８%以上、通常９９%以上の純度を示し、蒸留精製するために、次の第三工程に移送される。

【0027】また、蒸留釜に残留する蒸留残液（７）の量としては、縮合反応液（４）の仕込量の好ましくは１０～４０質量%、より好ましくは１５～２５質量%である。

【0028】蒸留残液（７）は、後述する第四工程に移送する。

【0029】（第三工程）第三工程は、第二工程で得た粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）を、常圧下で蒸留精製することにより、低沸点留分（８）と、それよりも高い沸点を有する精製クロロスルホニルイソシアナート留分（９）と、蒸留残液（１０）とに分離する工程である。この工程においては、「常圧下で蒸留精製する」という操作で、第二工程で得られた粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）から、９９%を超える目的の高純度のクロロスルホニルイソシアナートとして精製クロロスルホニルイソシアナート留分（９）と、不純物である低沸点留分（８）と高沸点副生成物を含有する蒸留残液（１０）との分離を、工業的に通常用いられる蒸留塔を備えた加熱処理可能な反応器で行う。

【0030】第三工程における蒸留精製時の加熱条件は、ほぼ純粋のクロロスルホニルイソシアナートの蒸留精製に必要な温度でよいので、常圧下で好ましくは１００℃～１２０℃、より好ましくは１０５～１１５℃である。

【0031】低沸点留分（８）は、好ましくは１０４℃未満の沸点の留分を主体とするものであり、従って留出温度が１０４℃未満、好ましくは１０６℃未満の留分を集めればよい。低沸点留分（８）の留出量としては、粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）の仕込量の好ましくは５～２０質量%、より好ましくは５～１５質量%である。

【0032】得られた低沸点留分（８）は、後述するよ

うに、回収液（３）として次の第一工程の反応に使用する。

【００３３】精製クロロスルホニルイソシアナート留分（９）は、好ましくは沸点１０４～１１０℃、より好ましくは１０６～１０８℃の留分であり、従って留出温度が１０４～１１０℃、好ましくは１０６～１０８℃の留分を集めればよい。精製クロロスルホニルイソシアナート留分（９）の留出量としては、粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）の仕込量の好ましくは６０～８５質量％、好ましくは６５～８５質量％である。得られた精製クロロスルホニルイソシアナート留分（９）が目的物である高純度のクロロスルホニルイソシアナートとなる。

【００３４】また、蒸留釜に残留する蒸留残液（１０）の量としては、粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）の仕込量の好ましくは５～４０質量％、より好ましくは５～２５質量％である。

【００３５】蒸留残液（１０）は、回収液（３）として第一工程に戻すが、必要に応じ、後述する第四工程と同様に常圧下で加熱処理しながら蒸留してその留出液を回収液（３）としてもよい。

【００３６】（第四工程）第四工程は、第二工程で得た蒸留残液（７）を、常圧下で加熱処理しながら蒸留することにより、留出液（１１）と蒸留残液（１２）とに分離する工程である。また、必要に応じて行う第三工程の蒸留残液（１０）の加熱処理と蒸留も、この工程に併せて、第二工程の蒸留残液（７）と第三工程の蒸留残液（１０）との混合蒸留残液として加熱処理と蒸留を行ってもよい。この工程においては、「常圧下で加熱処理しながら蒸留する」という操作で、蒸留残液に含まれている高沸点副生成物を熱分解して反応に再利用できる留出液（１１）を回収することを、工業的に通常用いられる蒸留塔を備えた加熱処理可能な反応器で行う。

【００３７】第四工程における加熱処理条件は、蒸留残液の温度が低すぎると高沸点副生成物の熱分解が十分でなく、高すぎると逆に副反応が起きて高沸点物質の生成が顕著となるので、好ましくは１００℃～１４０℃である。加熱する際、留出液（１１）の留出に伴って１００℃→１４０℃まで徐々に上昇させるように加熱する。

【００３８】加熱処理時間は、所定の温度条件で、少なくとも１０時間以上、好ましくは１０時間～３０時間に設定する。

【００３９】留出液（１１）は、好ましくは１２０℃未満の沸点の留分を主体とするものであり、従って留出温度が１２０℃未満、好ましくは１１０℃以下の留分を集めればよい。留出液（１１）の留出量としては、蒸留残液の仕込量の好ましくは７０～９０質量％、より好ましくは７５～８５質量％である。

【００４０】得られた留出液（１１）は、前述したように回収液（３）として次の第一工程の反応に使用する。

る。

【００４１】また、蒸留釜に残留する蒸留残液（１２）の量としては、蒸留残液の仕込量の好ましくは１０～３０質量％、より好ましくは１５～２５質量％である。

【００４２】蒸留残液（１２）は、蒸留釜にそのまま残して置き、次の加熱分解処理時に再度加熱分解するか、加水分解して廃棄物とする。

【００４３】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【００４４】なお、クロロスルホニルイソシアナートの純度は、塩化メチレン溶液としたクロロスルホニルイソシアナートに水を徐々に滴下して分解し、生成したスルファミン酸と塩酸とを水酸化ナトリウム水溶液で滴定する方法により求めた。

【００４５】実施例１

（第一工程）第一工程の反応槽に回収液（３）１７９２ｋｇを仕込み、冷却循環下に反応系中の温度を２５～３０℃に保持しながら、塩化シアンガス（１）１２６０ｋｇとγ型の無水硫酸（２）１６４０ｋｇを、各々７時間かけて、反応系中に同時に導入した。終了後、得られた縮合反応液（４）４６９２ｋｇを第二工程の反応槽に移送した。

【００４６】（第二工程）縮合反応液（４）４６９２ｋｇを、液温８０～１２０℃の範囲で加熱し、１時間かけて留出温度１００℃未満の留分を、ガラスシヒリング（直径１０ｍｍ）を充填した直径３８ｃｍ、高さ４．６７ｍの充填塔を用いて分離し、低沸点留分（５）３２６ｋｇを得た。その後、同様に液温８０～１２０℃での範囲で加熱し、１０時間かけて留出温度１００～１１０℃の留分を分離し、得られた粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）３４２８ｋｇを第三工程の反応槽に移送した。低沸点留分（５）３２６ｋｇは反応回収用貯槽に移送した。

【００４７】釜に残留した蒸留残液（７）９３８ｋｇは第四工程の反応槽に移送した。

【００４８】（第三工程）粗クロロスルホニルイソシアナート含有留分（６）３４２８ｋｇを液温１００～１２０℃の範囲で加熱し、５時間かけて留出温度１０６℃未満の低沸分を、ガラスシヒリング（直径１０ｍｍ）を充填した直径３８ｃｍ、高さ４．６７ｍの充填塔を用いて分離し、低沸点留分（８）３５６ｋｇを得た。その後、同様に液温１０５～１１５℃の範囲で加熱し、２４時間かけて留出温度１０６～１０８℃の留分を分離し、精製クロロスルホニルイソシアナート留分（９）２７２９ｋｇ（純度９９．８％）を製品として得た。収率は９４．８％（使用した塩化シアン基準）であった。

【００４９】低沸点留分（８）３５６ｋｇは反応回収用貯槽に移送した。釜に残留した蒸留残液（１０）３４３

kgも反応回収用貯槽に移送した。

【0050】（第四工程）第二工程の釜に残留した蒸留残液（7）938kgを、液温100～130℃の範囲で加熱し、12時間かけて留出温度110℃未満の留分を、ガラスラシヒリング（直径10mm）を充填した直径38cm、高さ4.67mの充填塔を用いて分離し、留出液（11）767kgを得た。釜に残留した蒸留残液（12）171kgは、廃棄処分とした。

【0051】留出液（11）767kgは反応回収用貯槽に移送し、反応回収用貯槽の回収液（3）の合計量1792kg（内訳：低沸点留分（5）326kg＋低沸点留物（8）356kg＋蒸留残液（10）343kg＋留出液（11）767kg）を確認後、第一工程の反応槽に移送した。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、塩化シアンと無水硫酸

とを出発原料として、クロロスルホニルイソシアナートの生産性を大幅に向上させることができ、高純度、高収率で、しかも工業的に極めて簡単な方法でクロロスルホニルイソシアナートを得ることができる。

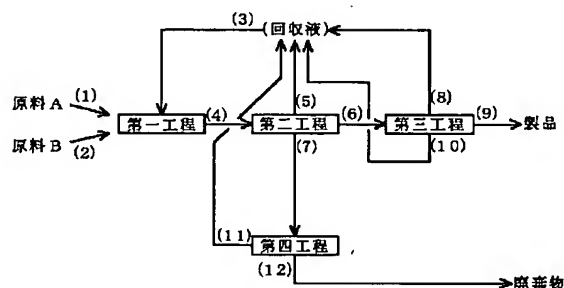
【0053】また、第一工程～第四工程までの一連の工程をクローズサイクル化すれば、製造方法の安全性と利便性を更に高めることができ、第四工程における加熱分解またはその蒸留残液を蓄積させての繰り返し加熱分解により、高濃度に毒性化合物を含む廃棄液の量が大幅に減少する。

【0054】更に、廃棄液の量が減少するので、分解を完全にする必要から煩雑で、かつ漏洩やシアンガス発生危険を伴う廃棄液の加水分解処理操作を軽減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の工程フロー図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 近 和成

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

(72)発明者 岩田 正樹

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AD11 BC51 BD40 BD52
BD60 BD84 BE43 BE90

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040854

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C07C303/36

C07C311/65

(21)Application number : 2001-229825

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.2001

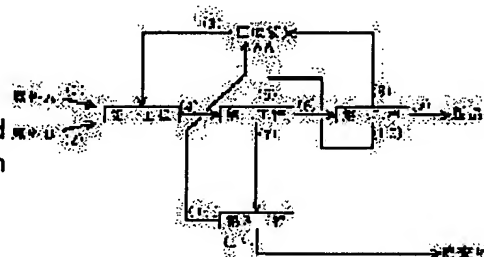
(72)Inventor : NAKAMURA AKIRA
HASEGAWA HIROSHI
KON KAZUNARI
IWATA MASAKI

(54) METHOD FOR CHLOROSULFONYL ISOCYANATE PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for high-purity chlorosulfonyl isocyanate production in a high yield efficiently and safely.

SOLUTION: Cyanogen chloride A and sulfuric anhydrite B are subjected to condensation reaction (a first process) to give a reaction solution 4 containing crude chlorosulfonyl isocyanate. When chlorosulfonyl isocyanate 9 is separated by distillation (second and third processes) from the obtained reaction solution, decomposition treatment (a fourth process) of a residue 7 is carried out. Low-boiling fractions (5, 8, 10 and 11) obtained by the separation of chlorosulfonyl isocyanate by distillation and the decomposition treatment of the residue are recovered and reused for the condensation reaction between cyanogen chloride and sulfuric anhydrite.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the approach of manufacturing chloro sulfonyl isocyanate from a cyanogen chloride and a sulfuric anhydride, and is following process: (the first process). Process which obtains the condensation reaction liquid which is made to carry out the condensation reaction of a cyanogen chloride and the sulfuric anhydride, and contains chloro sulfonyl isocyanate;

(The second process) Process divided into a low-boiling point fraction, the rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction which has the boiling point higher than it, and distillation residue liquid by distilling heat-treating the condensation reaction liquid obtained at the first process under ordinary pressure;

(The third process) The rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction obtained at the second process by carrying out distillation purification under ordinary pressure The process divided into a low-boiling point fraction, the purification chloro sulfonyl isocyanate fraction which has the boiling point higher than it, and distillation residue liquid; it reaches (the fourth process). By distilling heat-treating the distillation residue liquid obtained at the second process under ordinary pressure While acquiring the purification chloro sulfonyl isocyanate fraction obtained at the third process as target chloro sulfonyl isocyanate including process; divided into a distillate and distillation residue waste fluid The manufacture approach of the chloro sulfonyl isocyanate characterized by throwing into the condensation reaction of the cyanogen chloride of the first process, and a sulfuric anhydride the recovery liquid which mixed the low-boiling point fraction obtained at the second process, the low-boiling point fraction obtained at the third process and distillation residue liquid, and the distillate obtained at the fourth process.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 which is that the heat-treatment heats condensation reaction liquid at 80-130 degrees C in the second process, and is what a low-boiling point fraction makes a subject the fraction of less than 100 degrees C of boiling points, and makes a subject the fraction whose rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction is 100-110 degrees C of boiling points.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 1 or 2 which is what a low-boiling point fraction makes a subject the fraction of less than 104 degrees C of boiling points, and makes a subject the fraction whose purification chloro sulfonyl isocyanate fraction is 104-110 degrees C of boiling points in the third process.

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 1 to 3 which is that the heat-treatment heats mixed distillation residue liquid at 100-140 degrees C in the fourth process.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the chloro sulfonyl isocyanate which is a compound useful as the middle raw material for manufacturing physic, agricultural chemicals, sweeteners, etc., or modifiers, such as a synthetic fiber and synthetic resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the manufacture approach of chloro sulfonyl isocyanate, conventionally under the low temperature service not more than ** minus 50 degree C The approach [Chem.Ber., 89, and 1071(1956); West Germany JP,928896,B (1955)] of adding and carrying out the condensation reaction of the sulfuric anhydride into a liquid cyanogen chloride, ** The approach [a European Patent 294613B No. official report (1988); Switzerland JP,680292,B A5 number official report (1992)] of carrying out the condensation reaction of a sulfuric anhydride and the cyanogen chloride under temperature conditions 100 degrees C or more, for example, 100-200 degrees C, is reported. However, in the former approach **, the liquid cyanogen chloride of a large quantity (1.5 to 3 time mol) had to be used to the sulfuric anhydride, it was not suitable for industrial production from a viewpoint on insurance noneconomic for the strong toxicity of a cyanogen chloride, either, and, moreover, isolation yield also had the problem that the quality (especially purity) of the chloro sulfonyl isocyanate of the low and obtained final product was not filling the demand of a commercial scene with 60 - 62%. Moreover, control of the flow rate of a sulfuric anhydride and a cyanogen chloride is not not only easy, but in the latter approach **, there were also many by-products and there was a problem that the quality of the chloro sulfonyl isocyanate of the final product which is obtained for this reason was not filling the demand of a commercial scene like the former approach **.

[0003] for this reason, as the manufacture approach of the chloro sulfonyl isocyanate which solved these problems ** The approach of adding and carrying out the condensation reaction of the cyanogen chloride into a liquid sulfuric anhydride, keeping the temperature of the system of reaction at 20-50 degrees C (JP,63-77855,A), ** How (JP,1-228955,A) to make the system of reaction supply and carry out the condensation reaction of a cyanogen chloride and the sulfuric anhydride to coincidence, keeping the temperature of the system of reaction at 10-50 degrees C, ** The approach (JP,4-164063,A) of carrying out the condensation reaction of a cyanogen chloride and the sulfuric anhydride in a chlorine-based hydrocarbon solvent is proposed. According to these approach ** - **, it was possible to have obtained chloro sulfonyl isocyanate comparatively by industrial comparatively easy technique by high yield (74 - 91%) and the high grade (90 - 98%).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in above-mentioned approach ** - **, there was a problem that decomposition batch-processing actuation of dangerous, complicated about a by-product, and high cost was indispensable. Processing in which distillation recovers the chloro sulfonyl isocyanate which specifically moved the distillation residue liquid which carried out distillation separation of the chloro sulfonyl isocyanate from the condensation reaction liquid of a cyanogen chloride and a sulfuric anhydride to another decomposition iron pot, heat-treated, and was produced by decomposition was indispensable. Here, although distillation residue liquid arose on the occasion of this decomposition batch-processing actuation, disposal of these was carried out and they were not what contributes to improvement in yield.

[0005] Moreover, in above-mentioned approach ** - **, since the reaction condition was set up so that a low-boiling point fraction may not arise from condensation reaction liquid so much in the case of decomposition processing of distillation residue liquid in the case of distillation separation of the chloro sulfonyl isocyanate of the specified substance, the low-boiling point fraction is fundamentally set as the object of abandonment, and it was not reused.

[0006] Moreover, the quality (especially purity) which a commercial scene requires serves as a high level to chloro sulfonyl isocyanate, and the method of obtaining the chloro sulfonyl isocyanate of high quality by low cost by high yield is searched for more than former.

[0007] The purpose of this invention is solving the technical problem of the above Prior art, and are specifically

a high grade, high yield, and offering efficient and the approach of manufacturing safely about chloro sulfonyl isocyanate.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the ability of the above-mentioned purpose to be attained by carrying out recovery reuse of the low-boiling point fraction obtained by distillation separation of chloro sulfonyl isocyanate, or decomposition / distillation processing of still residue liquid while performing decomposition processing of the still residue liquid which carried out distillation separation of the chloro sulfonyl isocyanate.

[0009] That is, it sets to the approach of manufacturing chloro sulfonyl isocyanate from a cyanogen chloride and a sulfuric anhydride, and this invention is following process: (the first process). Process which obtains the condensation reaction liquid which is made to carry out the condensation reaction of a cyanogen chloride and the sulfuric anhydride, and contains chloro sulfonyl isocyanate;

(The second process) Process divided into a low-boiling point fraction, the rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction which has the boiling point higher than it, and distillation residue liquid by distilling heat-treating the condensation reaction liquid obtained at the first process under ordinary pressure;

(The third process) The rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction obtained at the second process by carrying out distillation purification under ordinary pressure The process divided into a low-boiling point fraction, the purification chloro sulfonyl isocyanate fraction which has the boiling point higher than it, and distillation residue liquid; it reaches (the fourth process). By distilling heat-treating the distillation residue liquid obtained at the second process under ordinary pressure While acquiring the purification chloro sulfonyl isocyanate fraction obtained at the third process as target chloro sulfonyl isocyanate including process; divided into a distillate and distillation residue waste fluid The manufacture approach of the chloro sulfonyl isocyanate characterized by throwing into the condensation reaction of the cyanogen chloride of the first process and a sulfuric anhydride the recovery liquid which mixed the low-boiling point fraction obtained at the second process, the low-boiling point fraction obtained at the third process and distillation residue liquid, and the distillate obtained at the fourth process is offered.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacture approach of the chloro sulfonyl isocyanate of this invention is explained to a detail for every process. In addition, the process flow of the manufacture approach of this invention is shown in drawing 1 .

[0011] (The first process) The first process is a process which obtains the condensation reaction liquid which is made to mix and carry out the condensation reaction of a cyanogen chloride (raw material A) and the sulfuric anhydride (raw material B), and contains chloro sulfonyl isocyanate. The purpose of this process changes the reaction of a cyanogen chloride and a sulfuric anhydride into chloro sulfonyl isocyanate with sufficient selectivity, and is to make desirable chloro sulfonyl isocyanate concentration in the reaction mixture after a reaction more than 80 mass % at least more than 90 mass %. The clo ROPIRO sulfonyl isocyanate main for this purpose achievement which is a by-product, 2, 6-dichloro - What is necessary is it to be desirable to press down low the generation ratio of 1, 4, 3, 5-OKISA thiadiazin -4, and 4-dioxide, and just to adjust condensation reaction temperature, the reaction ratio of a cyanogen chloride and a sulfuric anhydride, etc. so that it may mention later for that purpose.

[0012] What was manufactured industrially can be used as a sulfuric anhydride used in this invention, and what has the purity more than 99 mass % with the sulfuric anhydride of gamma mold from the point which is rich in reactivity can use it preferably especially. As a condition at the time of use of a sulfuric anhydride, although any of a gas or a liquid are sufficient, it is more desirable to use it in the state of a liquid.

[0013] It is desirable to use the thing of the high grade industrially manufactured from hydrogen cyanide and chlorine as a cyanogen chloride used in this invention. As a condition at the time of use of a cyanogen chloride, although any of a gas or a liquid are sufficient, it is more desirable to use it by the gaseous state.

[0014] About the feeding in the first process, as shown in drawing 1 , a cyanogen chloride (1) and a sulfuric anhydride (2) are respectively supplied into the system of reaction from another feed hopper. Even if intermittent [each supply is continuous, and], it does not interfere, but in order to control side reaction, it is desirable continuous and to supply both to coincidence at the system of reaction.

[0015] In addition, in this invention, the recovery liquid (3) which mixed the distillate (11) obtained by the low-boiling point fraction (5) obtained at the second process mentioned later, the low-boiling point fraction (8) obtained at the third process, and the distillation residue liquid (10) list at the fourth process is beforehand taught to the system of reaction, and supply of a cyanogen chloride (1) and a sulfuric anhydride (2) is started under churning or circulation. However, supply of a cyanogen chloride (1) and a sulfuric anhydride (2) is performed, without making ***** of recovery liquid a low-boiling point fraction (5) and (8), and a distillation residue liquid (10) list on the occasion of a first-time reaction, if a distillate (11) is before recovery.

[0016] The condensation reaction temperature in the first process is the clo ROPIRO sulfonyl isocyanate which

is a by-product even if too low and too high, and 2 and 6-dichloro. — Since the formation ratio of 1, 4, 3, 5-OKISA thiadiazin -4, and 4-dioxide becomes high, the selectivity of the chloro sulfonyl isocyanate in the first process falls and it has a bad influence on the process after the second process, 10–50 degrees C is 20–35 degrees C more preferably.

[0017] as the amount (the case of continuation supply the amount of per [used] unit time amount) of the cyanogen chloride (1) used in the condensation reaction of the first process — the amount of the sulfuric anhydride (2) used — receiving — 0.8 – 1.3-mol twice — it is 0.9 – 1.1-mol twice preferably. When it separates from this range, the formation ratio of a by-product increases sharply, the selectivity of the chloro sulfonyl isocyanate in the first process falls, a crystal deposit arises in the system of reaction further, a liquid flow becomes difficult, or evils, like cooling comes to become by the ability doing arise, and there is a possibility that the temperature control of the reaction in the first process may become difficult.

[0018] Since a substantial condensation reaction will be completed when it completes from supply initiation of a cyanogen chloride (1) and a sulfuric anhydride (2) if the condensation reaction time amount of the first process is the range in which above-mentioned temperature conditions and supply mole-ratio conditions can be satisfied, it will not be necessary to limit especially. The condensation reaction liquid after reaction termination (4) is transportable to the second following process immediately.

[0019] In addition, condensation reaction liquid (4) is raw material sulfuric anhydride [of a low-boiling point] and raw material cyanogen chloride, clo ROPIRO sulfonyl isocyanate [that is the by-product of a high-boiling point further], 2, and 6-dichloro from it other than the chloro sulfonyl isocyanate which is the specified substance. — 1, 4, 3, 5-OKISA thiadiazin -4, 4-dioxide, the JI (chloro sulfonyl) ether, and sulfonyl diisocyanate may be contained. The pyrolysis of the clo ROPIRO sulfonyl isocyanate can be carried out to chloro sulfonyl isocyanate and a sulfuric anhydride among by-products, and the pyrolysis of 3, 5-OKISA thiadiazin -4, and the 4-dioxide can be carried out to chloro sulfonyl isocyanate and a cyanogen chloride. However, it is known for the usual pyrolysis conditions from the JI (chloro sulfonyl) ether and sulfonyl diisocyanate that chloro sulfonyl isocyanate cannot be obtained.

[0020] (The second process) The second process is a process divided into low-boiling point fractions (a cyanogen chloride, a sulfuric anhydride, a sulfur dioxide, sulfuryl chloride, etc.) (5), the rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) which has the boiling point higher than it, and the distillation residue liquid (7) containing the high-boiling point by-product mentioned above by distilling heat-treating the condensation reaction liquid (4) obtained at the first process under ordinary pressure. In this process, it is the actuation of "distilling while heat-treating under ordinary pressure", and the reactor equipped with the distilling column usually industrially used in the pyrolysis of the high-boiling point by-product contained in the condensation reaction liquid obtained at the first process and separation of rough chloro sulfonyl isocyanate which can be heat-treated performs.

[0021] Since side reaction will occur conversely and generation of the high-boiling point matter will become remarkable if too high [if the temperature of condensation reaction liquid is too low, decomposition of a by-product is not enough, and], the heat-treatment conditions in the second process are 80 degrees C – 130 degrees C preferably. In case it heats, it heats so that it may be made to go up gradually to 80 degrees C → 130 degrees C with the distillate of a low-boiling point fraction (5).

[0022] The heating processing times are predetermined temperature conditions, and are set up in 10 hours – 20 hours preferably for at least 5 hours or more.

[0023] A low-boiling point fraction (5) makes a subject preferably the fraction of the less than 100-degree C boiling point, and a distillation temperature should just collect [therefore] preferably less than 100 degrees C of fractions 90 degrees C or less. as the amount of distillates of a low-boiling point fraction (5) — the charge of condensation reaction liquid (4) — desirable — 5 – 30 mass % — it is 5 – 20 mass % more preferably.

[0024] The obtained low-boiling point fraction (5) is used for the reaction of the first next process as recovery liquid (3) so that it may mention later.

[0025] A rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) is a fraction of 100–110 degrees C of boiling points preferably, therefore a distillation temperature should just collect preferably 100–110 degrees C of 105–108-degree C fractions. as the amount of distillates of a rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) — the charge of condensation reaction liquid (4) — desirable — 50 – 80 mass % — it is 60 – 75 mass % preferably.

[0026] Thus, the obtained rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) is transported to the third following process, in order to usually show 99% or more of purity at least 98% or more and to carry out distillation purification in this phase.

[0027] moreover — as the amount of the distillation residue liquid (7) which remains to a distillation still — the charge of condensation reaction liquid (4) — desirable — 10 – 40 mass % — it is 15 – 25 mass % more preferably.

[0028] Distillation residue liquid (7) is transported to the fourth process mentioned later.

[0029] (The third process) The third process is a low-boiling point fraction (8), the purification chloro sulfonyl

isocyanate fraction (9) which has the boiling point higher than it, and a process divided into distillation residue liquid (10) by carrying out distillation purification of the rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) obtained at the second process under ordinary pressure. From the rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) which is the actuation of "carrying out distillation purification under ordinary pressure" in this process, and was obtained at the second process As chloro sulfonyl isocyanate of a high grade to exceed 99%, a purification chloro sulfonyl isocyanate fraction (9), The reactor equipped with the distilling column usually industrially used in separation with the distillation residue liquid (10) containing the low-boiling point fraction (8) which is an impurity, and a high-boiling point by-product which can be heat-treated performs.

[0030] At temperature required for distillation purification of almost pure chloro sulfonyl isocyanate, since the heating conditions at the time of the distillation purification in the third process are good, they are 105–115 degrees C more preferably 100 degrees C – 120 degrees C preferably under ordinary pressure.

[0031] A low-boiling point fraction (8) makes a subject preferably the fraction of the less than 104-degree C boiling point, and a distillation temperature should just collect [therefore] preferably less than 104 degrees C of less than 106-degree C fractions. as the amount of distillates of a low-boiling point fraction (8) — the charge of a rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) — desirable — 5 – 20 mass % — it is 5 – 15 mass % more preferably.

[0032] The obtained low-boiling point fraction (8) is used for the reaction of the first next process as recovery liquid (3) so that it may mention later.

[0033] A purification chloro sulfonyl isocyanate fraction (9) is a 106–108-degree C fraction more preferably 104–110 degrees C of boiling points, therefore a distillation temperature should just collect preferably 104–110 degrees C of 106–108-degree C fractions. as the amount of distillates of a purification chloro sulfonyl isocyanate fraction (9) — the charge of a rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) — desirable — 60 – 85 mass % — it is 65 – 85 mass % preferably. The obtained purification chloro sulfonyl isocyanate fraction (9) serves as chloro sulfonyl isocyanate of the high grade which is the specified substance.

[0034] moreover — as the amount of the distillation residue liquid (10) which remains to a distillation still — the charge of a rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) — desirable — 5 – 40 mass % — it is 5 – 25 mass % more preferably.

[0035] Although distillation residue liquid (10) is returned to the first process as recovery liquid (3), it is distilled heat-treating under ordinary pressure like the fourth process mentioned later if needed, and is good also considering the distillate as recovery liquid (3).

[0036] (The fourth process) The fourth process is a process divided into a distillate (11) and distillation residue waste fluid (12) by distilling heat-treating the distillation residue liquid (7) obtained at the second process under ordinary pressure. Moreover, the heat-treatment and distillation of the third process of distillation residue liquid (10) which are performed if needed may also be combined with this process, and may perform heat-treatment and distillation as mixed distillation residue liquid of the distillation residue liquid (7) of the second process, and the distillation residue liquid (10) of the third process. In this process, it is the actuation of "distilling while heat-treating under ordinary pressure", and the reactor equipped with the distilling column usually used [collecting the distillates (11) which pyrolyze the high-boiling point by-product contained in distillation residue liquid, and can be reused for a reaction, and] industrially which can be heat-treated performs.

[0037] Since side reaction will occur conversely and generation of the high-boiling point matter will become remarkable if too high [if the temperature of distillation residue liquid is too low, the pyrolysis of a high-boiling point by-product is not enough and], the heat-treatment conditions in the fourth process are 100 degrees C – 140 degrees C preferably. In case it heats, it heats so that it may be made to go up gradually to 100 degrees C – > 140 degrees C with the distillate of a distillate (11).

[0038] The heating processing times are predetermined temperature conditions, and are set up in 10 hours – 30 hours preferably for at least 10 hours or more.

[0039] A distillate (11) makes a subject preferably the fraction of the less than 120-degree C boiling point, and a distillation temperature should just collect [therefore] preferably less than 120 degrees C of fractions 110 degrees C or less. as the amount of distillates of a distillate (11) — the charge of distillation residue liquid — desirable — 70 – 90 mass % — it is 75 – 85 mass % more preferably.

[0040] The obtained distillate (11) is used for the reaction of the first next process as recovery liquid (3), as mentioned above.

[0041] moreover — as the amount of the distillation residue waste fluid (12) which remains to a distillation still – the charge of distillation residue liquid — desirable — 10 – 30 mass % — it is 15 – 25 mass % more preferably.

[0042] It leaves a distillation still as it is, puts on it, and decomposes thermally again at the time of next thermal decomposition processing, or it hydrolyzes, and let distillation residue waste fluid (12) be trash.

[0043]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0044] In addition, the purity of chloro sulfonyl isocyanate trickled water into the chloro sulfonyl isocyanate used

as the methylene chloride solution gradually, decomposed and asked for it by the approach of titrating the generated sulfamic acid and a hydrochloric acid in a sodium-hydroxide water solution.

[0045] Cyanogen chloride gas (1)1260kg and sulfuric anhydride (2)1640kg of gamma mold were respectively introduced into the system of reaction over 7 hours at coincidence, having taught recovery liquid (3)1792kg to the reaction vessel of the example 1 (first process) first process, and holding the temperature in the system of reaction at 25-30 degrees C under cooling circulation. Obtained condensation reaction liquid (4)4692kg was transported to the reaction vessel of the second process after termination.

[0046] (The second process) Condensation reaction liquid (4) 4692kg was heated in the range of 80-120 degrees C of solution temperature, the fraction of less than 100 degrees C of distillation temperatures was separated using the packed column with a diameter [of 38cm], and a height of 4.67m filled up with glass Raschig ring (diameter of 10mm) over 1 hour, and low-boiling point fraction (5)326kg was obtained. then, it heated in the 80-120 degrees C [of solution temperature] range similarly, the fraction of 100-110 degrees C of distillation temperatures was separated over 10 hours, and it was obtained — rough — chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6)3428kg was transported to the reaction vessel of the third process. Low-boiling point fraction (5) 326kg was transported to the tank for reaction recovery.

[0047] It transported to the reaction vessel of the fourth process distillation residue liquid (7)938kg which remained in the iron pot.

[0048] (The third process) Rough chloro sulfonyl isocyanate content fraction (6) 3428kg was heated in the range of 100-120 degrees C of solution temperature, the low-boiling part of less than 106 degrees C of distillation temperatures was separated using the packed column with a diameter [of 38cm], and a height of 4.67m filled up with glass Raschig ring (diameter of 10mm) over 5 hours, and low-boiling point fraction (8)356kg was obtained. Then, it heated in the range of 105-115 degrees C of solution temperature similarly, the fraction of 106-108 degrees C of distillation temperatures was separated over 24 hours, and purification chloro sulfonyl isocyanate fraction (9)2729kg (99.8% of purity) was obtained as a product. Yield was 94.8% (used cyanogen chloride criteria).

[0049] Low-boiling point fraction (8) 356kg was transported to the tank for reaction recovery. It transported to the tank for reaction recovery also distillation residue liquid (10) 343kg which remained in the iron pot.

[0050] (The fourth process) Distillation residue liquid (7)938kg which remained in the iron pot of the second process was heated in the range of 100-130 degrees C of solution temperature, the fraction of less than 110 degrees C of distillation temperatures was separated using the packed column with a diameter [of 38cm], and a height of 4.67m filled up with glass Raschig ring (diameter 10mm) over 12 hours, and distillate (11) 767kg was obtained. Disposal cost distillation residue waste fluid (12) 171kg which remained in the iron pot.

[0051] distillate (11) 767kg, it transported to the tank for reaction recovery, and transported to the reaction vessel of the first process after checking the total quantity of 1792kg (items: — low-boiling point fraction (5) 326kg+ low-boiling point ***** (8)356kg+ distillation residue liquid (10) 343kg+ distillate (11) 767kg) of the recovery liquid (3) of the tank for reaction recovery.

[0052]

[Effect of the Invention] According to this invention, the productivity of chloro sulfonyl isocyanate can be sharply raised by using a cyanogen chloride and a sulfuric anhydride as a start raw material, it is a high grade and high yield and, moreover, chloro sulfonyl isocyanate can be obtained by the industrial very easy approach.

[0053] Moreover, if a series of processes to the first process – the fourth process are formed into a closing cycle, the safety and convenience of the manufacture approach can be raised further and the amount of the abandonment liquid which contains a toxic compound in high concentration will decrease sharply by repeat thermal decomposition in which the thermal decomposition in the fourth process or its distillation residue liquid is accumulated [make].

[0054] Furthermore, since the amount of abandonment liquid decreases, leakage and hydrolysis processing actuation of the abandonment liquid accompanied by [it is complicated and] the risk of the cyanogen generation of gas can be made to mitigate from the need of making decomposition perfect.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.